OIPE
MAR 0 8 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hiroo TAKIZAWA, et al.

Docket No: Q77850

Appln. No.: 10/679,446

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 3692

Examiner: Unknown

Filed: October 07, 2003

For: NON-RESONANT TWO-PHOTON ABSORBING MATERIAL, NON-RESONANT TWO-PHOTON EMITTING MATERIAL, METHOD FOR INDUCING ABSORPTION OF NON-RESONANT TWO-PHOTONS AND METHOD FOR GENERATING EMISSION OF NON-RESONANT TWO-PHOTONS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are three (3) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-293809
Japan 2003-012417
Japan 2003-070303

Date: March 8, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Hiroo TAKIZAWA, et al. 10/679,446
NON-RESONANT TWO-PHOTON.....
Mark Boland 202-293-7060
October 7, 2003
1 of 3

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００２年１０月 ７日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００２－２９３８０９

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９３８０９]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

２００３年１１月２８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今 井 康 夫

出証番号 出証特２００３－３０９８６１４

【書類名】　特許願
【整理番号】　31-2539
【提出日】　平成14年10月 7日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　C09B 23/00
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
　【氏名】　滝沢　裕雄
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
　【氏名】　秋葉　雅温
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県足柄上郡開成町宮台７９８番地　富士写真フイルム株式会社内
　【氏名】　谷　武晴
【発明者】
　【住所又は居所】　北海道札幌市北区北２５条西５丁目２－１５－７０１
　【氏名】　川俣　純
【特許出願人】
　【識別番号】　000005201
　【氏名又は名称】　富士写真フイルム株式会社
【代理人】
　【識別番号】　100105647
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　小栗　昌平
　【電話番号】　03-5561-3990

【選任した代理人】
　【識別番号】　100105474
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　本多　弘徳
　【電話番号】　03-5561-3990
【選任した代理人】
　【識別番号】　100108589
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　市川　利光
　【電話番号】　03-5561-3990
【選任した代理人】
　【識別番号】　100115107
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　高松　猛
　【電話番号】　03-5561-3990
【選任した代理人】
　【識別番号】　100090343
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　栗宇　百合子
　【電話番号】　03-5561-3990
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　092740
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　要約書　1
　【包括委任状番号】　0003489
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

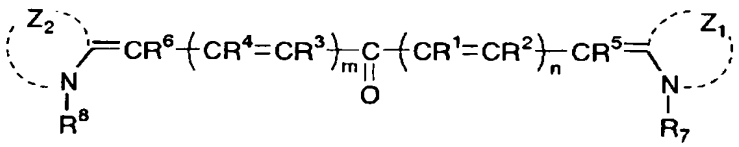
【発明の名称】　非共鳴２光子吸収化合物、非共鳴２光子発光化合物及びそれらによる非共鳴２光子吸収誘起方法及び発光発生方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】非共鳴２光子吸収を行うことを特徴とする下記一般式（１）で表される非共鳴２光子吸収化合物。

一般式（１）

【化１】



式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。ｎおよびｍはそれぞれ独立に１～４の整数を表し、ｎおよびｍが２以上の場合、複数個のR^1、R^2、R^3およびR^4は同一でもそれぞれ異なってもよい。R^7、R^8はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、Z^1、Z^2はそれぞれ独立に５または６員環を形成する原子群を表す。

【請求項２】請求項１に記載の一般式（１）で表されることを特徴とする２光子発光化合物。

【請求項３】請求項１に記載の一般式（１）で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して２光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴２光子吸収誘起方法。

【請求項４】請求項１に記載の一般式（１）で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴２光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする非共鳴２光子発光発生方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴２光子吸収断面積が大きく、非共鳴２光子吸収により生成した励起状態からの発光効率の大きな有機非線形光学材料及び該材料を用いた、非共鳴２光子吸収誘起方法または非共鳴２光子発光発生方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の２乗、３乗あるいはそれ以上に比例する非線型な光学応答のことであり、印加する光電場の２乗に比例する２次の非線形光学効果としては、第二高調波発生（ＳＨＧ），光整流、フォトリフラクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の３乗に比例する３次の非線形光学効果としては第三高調波発生（ＴＨＧ）、光カー効果、自己誘起屈折率変化、２光子吸収などが挙げられる。

【０００３】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【０００４】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも３次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴２光子吸収および非共鳴２光子発光が注目を集めている。２光子吸収とは、化合物が２つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で２光子の吸収が起こる場合を非共鳴２光子吸収という。また、非共鳴２光子発光とは、非共鳴２光子吸収により生成した励起分子が、その励起状態の輻射失活過程において発

する発光をいう。なお、以下の記述において特に明記しなくても２光子吸収および２光子発光とは非共鳴２光子吸収および非共鳴２光子発光を指す。

【０００５】

ところで、非共鳴２光子吸収の効率は印加する光電場の２乗に比例する（２光子吸収の２乗特性）。このため、２次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで２光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では２光子の吸収は全く起こらない。一方、３次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ２光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために２光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴２光子吸収では、この２乗特性に由来して空間内部の１点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。通常、非共鳴２光子吸収を誘起する場合には、化合物の（線形）吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。化合物の（線形）吸収帯が存在しない、いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴２光子吸収の２乗特性のために試料内部の１点を極めて高い空間分解能で励起できるため、非共鳴２光子吸収および非共鳴２光子発光は生体組織の２光子造影や２光子フォトダイナミックセラピー（ＰＤＴ）などの応用面で期待されている。また、非共鳴２光子吸収、２光子発光を用いると、入射した光子のエネルギーよりも高いエネルギーの光子を取り出せるため、波長変換デバイスという観点からアップコンバージョンレージングに関する研究も報告されている。

【０００６】

効率良く２光子発光やアップコンバージョンレージングを示す有機化合物として、いわゆるスチルバゾリウム誘導体が知られている（非特許文献１、非特許文献２、非特許文献３、非特許文献４、非特許文献５、非特許文献６、及び非特許文献７参照）。また、ある特定の構造を有するスチルバゾリウム化合物の２光子発光を用いた種々の応用例は特許文献１に記載されている。

【０００７】

【非特許文献１】
He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3703
【非特許文献２】
He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2433
【非特許文献３】
He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 3549
【非特許文献４】
He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81, 2529
【非特許文献５】
Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, 39
【非特許文献６】
Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000, 10, 2025
【非特許文献７】
Zhou、G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001, 40, 1250
【特許文献１】
国際公開（WO）９７／０９０４３号パンフレット

【０００８】

非共鳴２光子発光を利用して生体組織の造影、フォトダイナミックセラピー、アップコンバージョンレージング等の応用を行う場合、用いる有機化合物の２光子吸収効率（２光子吸収断面積）および２光子吸収により生じた励起状態からの発光効率は高いことが必要である。同一の有機化合物を用いて２倍の２光子発光強度を得るためには、２光子吸収の２乗特性のために４倍の励起光強度が必要に

なる。ところが、過度に強いレーザー光を照射すると、例えば生体組織の光損傷を招いたり、また２光子発光色素そのものが光劣化を起こしてしまう可能性が高くなるため望ましくない。従って、弱い励起光強度で強い２光子発光を得るためには、効率よく２光子吸収を行い２光子発光を発する有機化合物の開発が必要である。スチルバゾリウム誘導体の２光子発光効率は、実際的な使用に対しては未だ充分な性能を満たしていない。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

上に述べたように、非共鳴２光子吸収および非共鳴２光子発光を利用すると、極めて高い空間分解能を特徴とする種々の応用が可能であるが、現時点で利用可能な２光子発光化合物では、２光子吸収能が低く、また２光子発光効率も悪いため、２光子吸収および２光子発光を誘起する励起光源としては非常に高出力のレーザーが必要である。

【００１０】

本発明の目的は、効率良く２光子を吸収する有機材料、すなわち２光子吸収断面積の大きな有機材料を提供すること、および発光強度の大きな２光子発光を示す有機材料を提供することである。別の目的は該有機材料を用いて、好適な、非共鳴２光子吸収誘起方法または非共鳴２光子発光発生方法を提供することである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

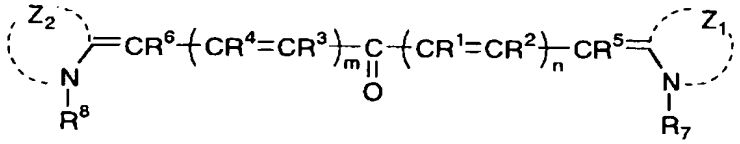
本発明の発明者らの鋭意検討の結果、本発明の上記目的は、下記の手段により達成された。

（１）　非共鳴２光子吸収を行うことを特徴とする下記一般式（１）で表される化合物。

一般式（１）

【００１２】

【化２】.



【００１３】

式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。ｎおよびｍはそれぞれ独立に１～４の整数を表し、ｎおよびｍが２以上の場合、複数個のR^1、R^2、R^3およびR^4は同一でもそれぞれ異なってもよい。R^7、R^8はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、Z^1、Z^2はそれぞれ独立に５または６員環を形成する原子群を表す。

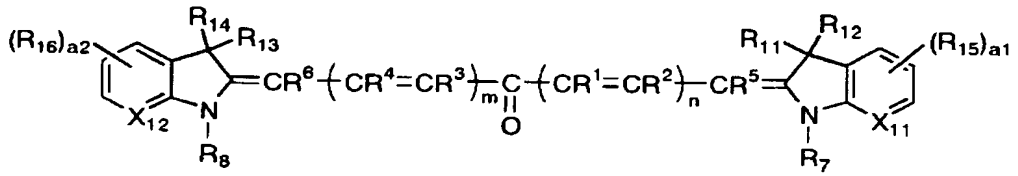
（２）　一般式（１）にてZ^1、Z^2で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、ピリジン環のいずれかで表されることを特徴とする（１）記載の化合物。

（３）　一般式（１）で表される化合物が、一般式（２）で表されることを特徴とする（１）記載の化合物。

一般式（２）

【００１４】

【化３】



【００１５】

式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、n、mは一般式（１）と同義である。R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。X^{11}、X^{12}はそれぞれ独立に＝Ｎ－または＝ＣR^{17}－を表し、R^{17}は水素原子または置換基を表す。R^{15}、R^{16}はそれぞれ独立に置換基を表し、a1、a2はそれぞれ独立に０～３の整数を表す。なお、a1、a2が２以上の時R^{15}、R^{16}は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。

（４）　一般式（１）または（２）にて、R^1とR^3が連結して環を形成することを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の化合物。

（５）　一般式（１）または（２）にて、R^1とR^3が連結して、カルボニル基と共にシクロペンタノン環を形成することを特徴とする（４）記載の化合物。

（６）　一般式（１）または（２）にて、R^7、R^8がアルキル基であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の化合物。

（７）　一般式（２）にてa1、a2がそれぞれ独立に０または１であることを特徴とする（３）～（６）のいずれかに記載の化合物。

（８）　一般式（２）にてR^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}がそれぞれ独立にアルキル基であることを特徴とする（３）～（７）のいずれかに記載の化合物

（９）　一般式（２）にてR^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}がいずれもメチル基であることを特徴とする（８）記載の化合物

（１０）　（１）～（９）のいずれかに記載の一般式（１）または（２）の構造を有することを特徴とする２光子発光化合物。

（１１）　（１）～（９）のいずれかに記載の一般式（１）または（２）で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴２光子吸収を誘起する２光子吸収の誘起方法。

（１２）　（１）～（９）のいずれかに記載の一般式（１）または（２）で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴２光子吸収を誘起し、生成した励起状態から発光を発生させる非共鳴２光子発光発生方法。

【００１６】

【発明の実施の形態】

以下に、下記一般式（１）で表される本発明の化合物について詳しく説明する。

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【００１７】

一般式（１）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素原子数（以下C数という）１～２０、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ベンジル、３－スルホプロピル、４－スルホブチル、カルボキシメチル、５－カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数２～２０、例えば、ビニル、アリル）、シクロアルキル基（好ましくはC数３～２０、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（好ましくはC数６～２０、例えば、フェニル、２－クロロフェニル、４－メトキシフェニル、３－メチルフェニル、１－ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数１～２０、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）である。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6としてより好ましくは水素原子またはアルキル基である。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。特に、R^1とR^3が結合して環を形成することが好ましく、その際カルボニル炭素原子と共に形成する環が６員環、５員環または４員環であることが好

ましく、５員環または４員環であることがより好ましく、５員環であることが最も好ましい。

R^1とR^3が結合して６員環、５員環または４員環を形成し、R^2、R^4、R^5、R^6がいずれも水素原子である場合が好ましい。R^1とR^3が結合して環を形成しない場合はR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6がいずれも水素原子であることが好ましい。

【００１８】

一般式（１）において、ｎおよびｍはそれぞれ独立に１～４の整数を表し、好ましくは１～３の整数を表す。なお、ｎおよびｍが２以上の場合、複数個のR^1、R^2、R^3およびR^4は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【００１９】

R^7、R^8はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し（好ましい例はR^1～R^6と同じ）、好ましくはアルキル基を表し、より好ましくは無置換アルキル基、またはスルホ基もしくはカルボキシル基が置換したアルキル基を表し、さらに好ましくはＣ数１～６の無置換アルキル基またはＣ数１～４のスルホアルキル基を表す。

【００２０】

Z^1、Z^2はそれぞれ独立に５または６員環を形成する原子群を表す。形成されるヘテロ環として好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、ピリジン環であり、より好ましくはインドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、チアジアゾール環、キノリン環であり、特に好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環である。

【００２１】

Z^1、Z^2により形成されるヘテロ環は置換基を有しても良く、置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素原子数（以下Ｃ数という）１～２０、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチ

ル、ベンジル、３－スルホプロピル、４－スルホブチル、カルボキシメチル、５－カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数２～２０、例えば、ビニル、アリル）、シクロアルキル基（好ましくはC数３～２０、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（好ましくはC数６～２０、例えば、フェニル、２－クロロフェニル、４－メトキシフェニル、３－メチルフェニル、１－ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数１～２０、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）、アルキニル基（好ましくはＣ数２～２０、例えば、エチニル、２－メチルエチニル、２－フェニルエチニル）、ハロゲン原子（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、アミノ基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ）、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル）、アルコキシ基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（好ましくはＣ数６～２６、例えば、フェノキシ、１－ナフトキシ）、アルキルチオ基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、メチルチオ、エチルチオ）、アリールチオ基（好ましくはＣ数６～２０、例えば、フェニルチオ、４－クロロフェニルチオ）、アルキルスルホニル基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル）、アリールスルホニル基（好ましくはＣ数６～２０、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンンスルホニル）、カルバモイル基（好ましくはＣ数１～２０、例えば、Ｎ、Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル）、アシルアミノ基（好ましくはＣ数１～２０、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、イミノ基（好ましくはＣ数２～２０、例えばフタルイミノ）、アシルオキシ基（好ましくはＣ数１～２０、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、またはアルコキシカルボニル基（好ましくはＣ数２～２０、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル）であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基（その塩も含む）、スルホ基（その塩も含む）、アルコキシ基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【００２２】

一般式（１）で表される化合物は、より好ましくは一般式（２）で表される。式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、ｎ、ｍは一般式（１）と同義である。

【００２３】

R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し（好ましい例はR^1～R^6と同じ）、好ましくはアルキル基を表し、より好ましくは無置換アルキル基（好ましくはエチル基、またはメチル基）を表し、さらに好ましくはメチル基を表す。

【００２４】

X^{11}、X^{12}はそれぞれ独立に＝Ｎ－または＝ＣR^{17}－を表し、R^{17}は水素原子または置換基（好ましい例はZ^1、Z^2により形成されるヘテロ環上の置換基の例と同じ）を表し、より好ましくはR^{17}は水素原子である。

【００２５】

R^{15}、R^{16}はそれぞれ独立に置換基（好ましい例はZ^1、Z^2により形成されるヘテロ環上の置換基の例と同じ）を表す。

a1、a2はそれぞれ独立に０～３の整数を表し、より好ましくは０または１を表す。

なお、a1、a2が２以上の時、R^{15}、R^{16}は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良く、形成する環としてはベンゼン環が好ましい。

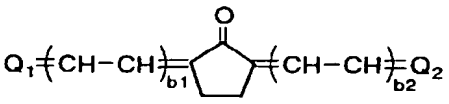
a1、a2が共に１であり、R^{15}、R^{16} が共に水素原子、カルボキシル基、またはスルホ基である場合が好ましい。

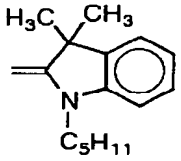
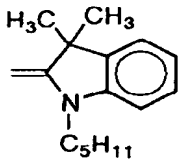
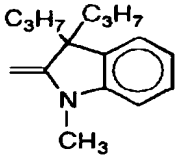
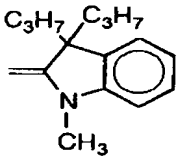
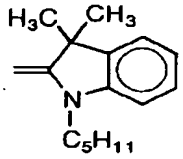
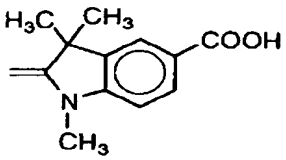
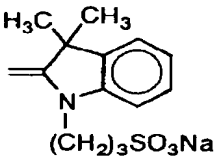
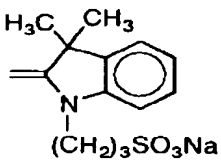
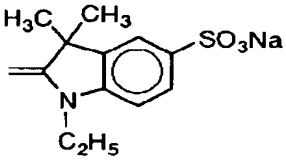
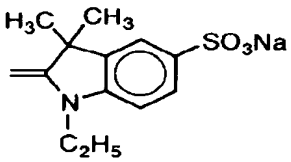
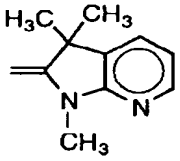
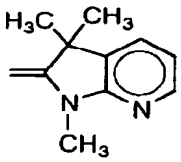
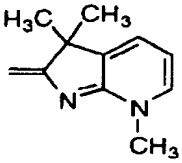
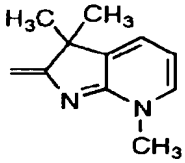
【００２６】

以下に、本発明で用いられる、一般式（１）または（２）で表される２光子吸収化合物および２光子発光化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００２７】

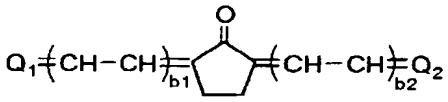
【化４】.

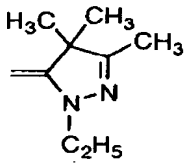
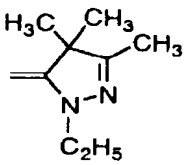
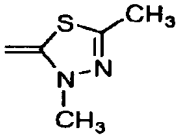
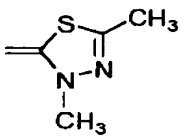
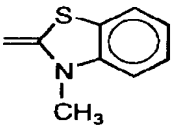
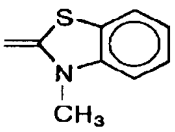
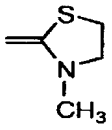
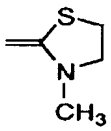
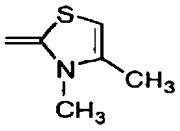
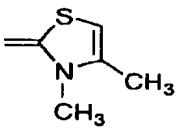
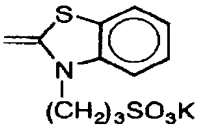
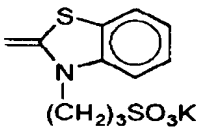
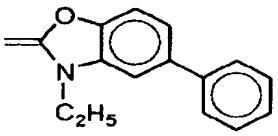
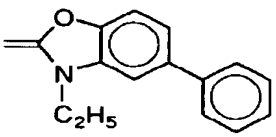
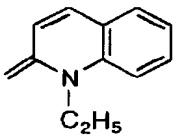
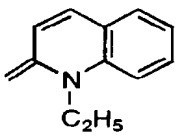
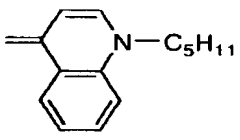
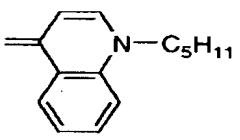


	Q_1	Q_2	b_1	b_2
D-1			2	2
D-2	〃	〃	1	1
D-3	〃	〃	3	3
D-4			2	3
D-5			2	2
D-6			2	2
D-7			2	2
D-8			2	2
D-9			2	2

【００２８】

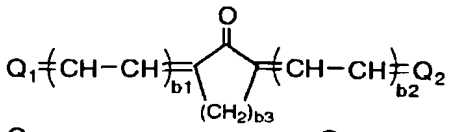
【化５】

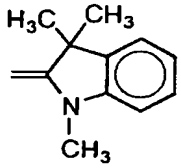
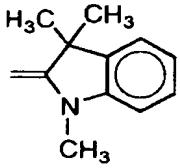
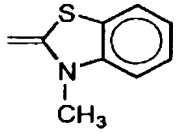
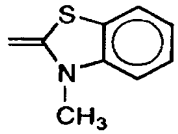
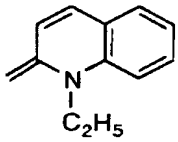
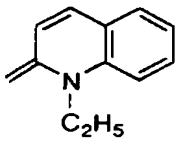
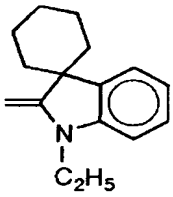
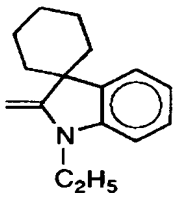
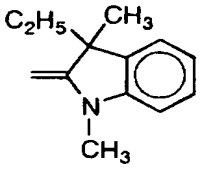
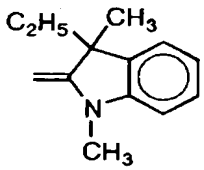
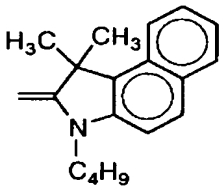
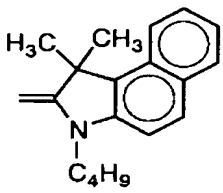


	Q_1	Q_2	b_1	b_2
D-10			2	2
D-11			1	1
D-12			1	1
D-13			1	1
D-14			1	1
D-15			1	1
D-16			1	1
D-17			1	1
D-18			1	1

【００２９】

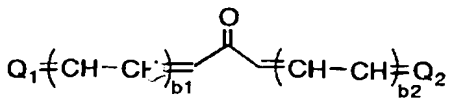
【化６】

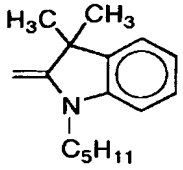
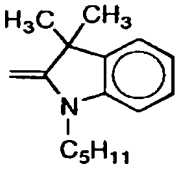


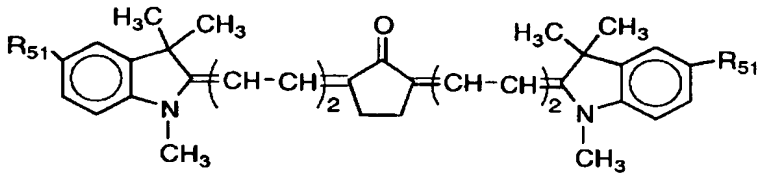
	Q_1	Q_2	b_1	b_2	b_3
D-19			2	2	1
D-20	〃	〃	〃	〃	3
D-21	〃	〃	〃	〃	4
D-22			1	1	3
D-23			〃	〃	〃
D-24			2	2	2
D-25			2	2	〃
D-26			2	2	〃
D-27	〃	〃	1	1	〃

【００３０】

【化７】



	Q_1	Q_2	b_1	b_2
D-28			1	1
D-29	〃	〃	2	2
D-30	〃	〃	3	3



	R_{51}
D-31	－Cl
D-32	$-OCH_3$
D-33	$-CONHCH_3$
D-34	－CN
D-35	－COOH

【００３１】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。

【００３２】

[実施例１]

[Ｄ－１の合成]

【００３３】

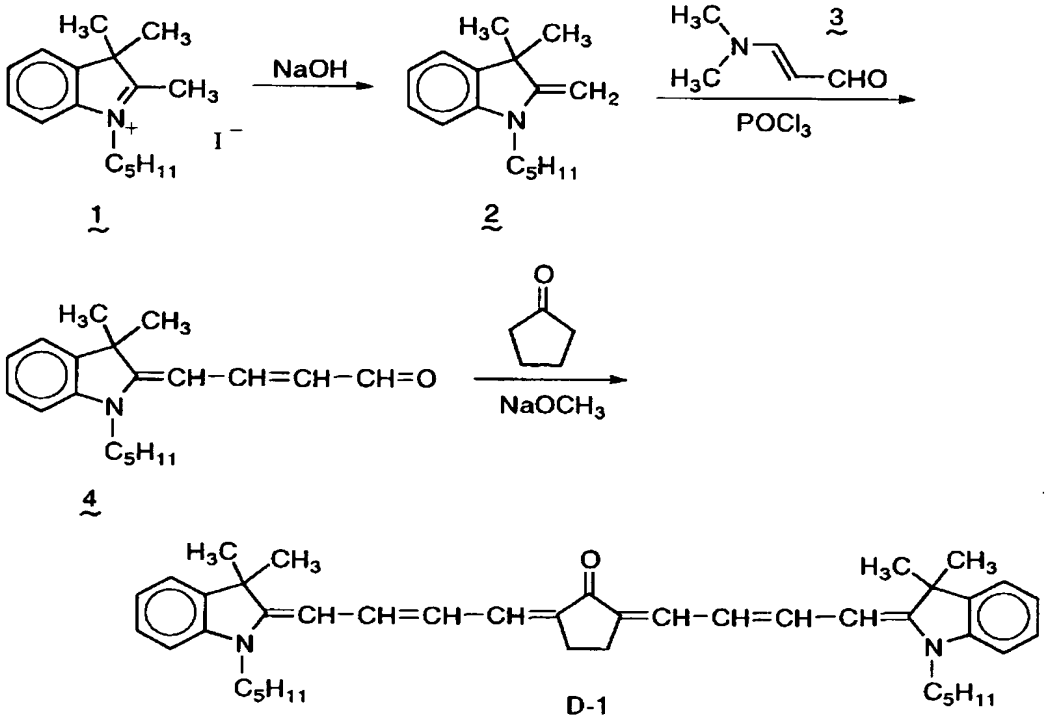
本発明の化合物Ｄ－１は以下の方法により合成することができる。

また、他の本発明の化合物についてもＤ－１の合成法や、Tetrahedron.Lett., 42,6129,(2001)に記載の方法等に準じて合成することができる。
ただし、本発明の化合物の合成法はこれに限定されるわけではない。

【００３４】

【化８】

D－1の合成例



【００３５】

４級塩１　14.3g（40mmol）を水50mlに溶解し、水酸化ナトリウム1.6g（40mmol）を加えて室温にて30分撹拌した。酢酸エチルで３回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、メチレンベース２のオイル9.2g（収率100%）を得た。

【００３６】

ジメチルアミノアクロレイン３　3.97g（40mmol）をアセトニトリル50mlに溶解し、０℃に冷却しながらオキシ塩化リン6.75g（44mmol）を滴下し、０℃にて10分間撹拌した。続いてメチレンベース２　9.2gのアセトニトリル溶液を滴下し、35℃にて４時間撹拌した。氷水100ml に注いだ後、16g の水酸化ナトリウムを

加え、10分間還流した。冷却後、酢酸エチルで３回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０→１：３）で精製し、アルデヒド４のオイル4.4g（収率39％）を得た。

【００３７】

シクロペンタノン0.126g（1.5mmol）、アルデヒド４　0.85g（3mmol）を脱水メタノール30mlに溶解し、暗所にて窒素雰囲気下還流した。均一になった後、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液0.69g （3.6mmol ）を加え、さらに６時間還流した。冷却後析出した結晶をろ別しメタノールにて洗浄し、Ｄ－１の深緑色結晶0.50g （収率54% ）を得た。なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【００３８】

［実施例２］

［２光子吸収断面積の評価方法］

本発明の化合物の２光子吸収断面積の評価は、M. A. Albota et al., Appl. Opt. 1998, 37,7352.記載の方法を参考に行った。２光子吸収断面積測定用の光源には、Ti:sapphire パルスレーザー（パルス幅：100fs 、繰り返し：80MHz 、平均出力：1W、ピークパワー：100kW ）を用い、700nmから1000nmの波長範囲で２光子吸収断面積を測定した。また、基準物質としてローダミンBおよびフルオレセインを測定し、得られた測定値をC. Xu et al., J. Opt. Soc. Am. B 1996, 13, 481.に記載のローダミンB およびフルオレセインの２光子吸収断面積の値を用いて補正することで、各化合物の２光子吸収断面積を得た。２光子吸収測定用の試料には、１×10^{-3}の濃度でクロロホルムに化合物を溶かした溶液を用いた。

【００３９】

本発明の化合物の２光子吸収断面積を上記方法にて測定し、得られた結果をGM単位で表１に示した（1GM = 1×10^{-50} cm^4 s / photon）。なお、表中に示した値は測定波長範囲内での2光子吸収断面積の最大値である。

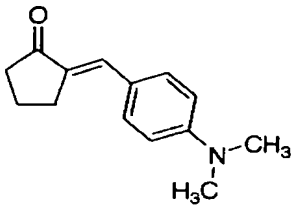
【００４０】

下記に示した構造を有する比較化合物１および比較化合物２の２光子吸収断面

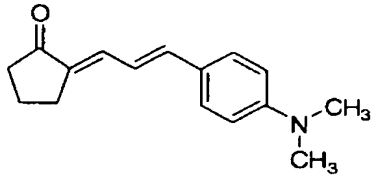
積を上記の方法で測定し、結果を表１に示した。

【００４１】

【化９】



比較化合物１



比較化合物２

【００４２】

【表１】

表１

化合物番号	２光子吸収断面積/GM
Ｄ－１	5430
Ｄ－３	1510
Ｄ－８	5550
Ｄ－１０	2150
Ｄ－１２	550
Ｄ－１７	1330
比較化合物１	60
比較化合物２	145

【００４３】

表１に示したように、従来の材料をはるかに陵駕する良好な特性が得られた

【００４４】

[実施例３]

[２光子発光強度の評価方法]

本発明の化合物をクロロホルムに溶解させ、Nd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを照射して得られる発光スペクトルを測定し、得られた発光スペクトルの面積から非共鳴２光子発光強度を求めた。

【００４５】

試料１：本発明に係る前期化合物Ｄ－１0.31ｇを50mLのクロロホルムに溶解させて１×10^{-2}Mの溶液を調製した。

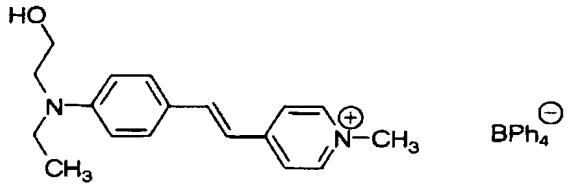
【００４６】

比較試料１：強い２光子発光を発する化合物として国際公開（WO)9709043号に記載の化合物（下記化合物）０．５９ｇを100mLのアセトニトリルに溶解させて１×10^{-2}Mの溶液を調製した。

【００４７】

【化１０】

比較化合物：WO9709043記載の"dye1"



【００４８】

試料１、試料２および比較試料１に、それぞれNd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを同条件で照射し、非共鳴２光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積（非共鳴２光子発光強度）を、比較試料１の値を１としたときの相対比で表２に示した。

【００４９】

【表２】

表２

試料	化合物	非共鳴２光子発光強度
試料１	Ｄ－１	24
比較試料１	WO9709043記載の"dye 1"	1

【００５０】

表２に示したように、従来の材料をはるかに陵駕する良好な特性が得られた。

【００５１】

【発明の効果】

本発明の化合物を用いることで、従来よりもはるかに強い非共鳴２光子吸収及び２光子発光を示す非共鳴２光子吸収発光材料を得ることができる。

【書類名】　要約書

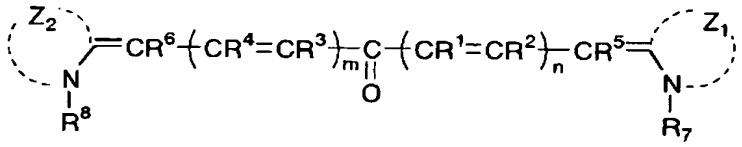
【要約】

【課題】効率良く２光子を吸収する有機材料を提供する。

【解決手段】非共鳴２光子吸収を行う下記一般式（１）で表される非共鳴２光子吸収化合物。

一般式（１）

【化１】



式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。ｎおよびｍはそれぞれ独立に１～４の整数を表し、ｎおよびｍが２以上の場合、複数個のR^1、R^2、R^3およびR^4は同一でもそれぞれ異なってもよい。R^7、R^8はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Z^1、Z^2はそれぞれ独立に５または６員環を形成する原子群を表す。

【選択図】　なし

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００５２０１］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　神奈川県南足柄市中沼２１０番地
氏　名　　富士写真フイルム株式会社